

TITLE OF THE INVENTION  
EL DEVICE AND ITS FABRICATION PROCESS

SCOPE OF WHAT IS CLAIMED

1. An EL device comprising a structure wherein an  
5 electrically insulating substrate, a first electrode formed  
according to a given pattern, a first insulating layer, a  
light-emitting layer for producing electroluminescence and a  
second electrode are stacked together in this order or a structure  
wherein a second insulating layer is interposed between the  
10 light-emitting layer and the second electrode in said structure,  
characterized in that said substrate is a ceramic substrate; said  
first insulating layer is a ceramic layer having a high dielectric  
constant, which is obtained by sintering of a starting powdery  
material, said light-emitting layer and said second insulating  
15 layer are each a thin-film layer, and said second electrode is  
a transparent electrode.

2. The EL device according to claim 1, characterized in  
that said first insulating layer is a ceramic layer comprising  
a Pb-containing composite perovskite.

20 3. An EL device fabrication process, characterized by  
comprising steps of:

mixing a binder with a starting powdery material composed  
mainly of an oxide to make a slurry and then preparing from said  
slurry a first green sheet by casting,

25 mixing a binder with a main starting material comprising  
oxide powders having a high dielectric constant to make a slurry  
and then preparing from said slurry a second green sheet by  
casting,

printing an electrode or electrodes on said first green  
30 sheet or said second green sheet or both,

preparing a multilayer ceramic structure by stacking,  
compression and firing of said first green sheet and said second  
green sheet,

forming on said multilayer ceramic structure an EL light-emitting layer thin film formed of ZnS:Mn, ZnS:TbF<sub>3</sub>, or the like, and

forming a transparent conductive thin film that provides  
5 a transparent electrode.

#### DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

#### FIELD IN WHICH THE INVENTION IS UTILIZED

The present invention relates to an EL (electro-luminescence) device that is used for flat panel displays and  
10 surface illuminants, and its fabrication process.

#### PRIOR ART AND ITS PROBLEM

Since the discover in 1936 of the so-called electroluminescence - a process wherein a fluorescent material emits light at an applied voltage, numerous studies and  
15 developments have been made for the purpose of applying it to surface illuminants and displays. A variety of EL device constructions have been put forward and investigated. At the present time, however, AC driving thin-film EL devices having an insulating thin film inserted therein, because of being  
20 excellent in luminance properties and stability, are practically used for various displays. Fig. 2 is illustrative of one basic structure of a typical double-insulating type of thin-film EL device (SID74 digest of technical papers, page 84). Provided on a transparent glass substrate 21 is a multilayer thin-film  
25 structure comprising a transparent electrode 22 formed of an ITO or Nesa film, etc., a thin-film form of first insulating layer 23, a thin-film light-emitting layer 24 comprising a fluorescent thin film capable of producing electroluminescence, e.g., ZnS:Mn, a thin-film form of second insulating layer 25 and a back  
30 electrode 26 formed of an Al thin film or the like. The first and second insulating layers are each a transparent dielectric thin film of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, etc., which is formed by sputtering, evaporation or the like. Such insulating layers are provided to limit currents passing through

the light-emitting layer, thereby making contributions to improvements in the operation stability and light emission performance of the EL device, and to protect the light-emitting layer against moisture and contamination with harmful ions, thereby improving the reliability of the EL device. However, even such a device has some practically grave problems. One problem is that it is difficult to reduce the dielectric breakdown of the device to nil over a wide area, resulting in limited yields. Another problem is that voltages are applied on the insulating layer in a divided manner, and so there is an increase in the voltage that must be applied on the device for light emission. To solve the aforesaid dielectric breakdown problem in association with the device, it is required to make use of an insulating layer material having improved dielectric strength properties. Regarding the light emission driving voltage, the capacity of the insulating layer should preferably be as large as possible to reduce the division of voltages applied on the insulating layer. In view of the operation principle of such an AC driving type of EL device, the currents flowing through the light-emitting layer contributing to light emission is nearly proportional to the capacity of the insulating layer. In consideration of both decreased driving voltages and increased light emission luminance, it is thus important to increase the capacity of the insulating layer. In other words, the insulating layer to be used must be high in dielectric strength and large in capacity. Dielectric constant ( $\epsilon$ ) x dielectric breakdown field ( $E_{b.d.}$ ) is now widely used as a measure of to what degree an insulating layer material is improved from such a point-of-view. This  $\epsilon \cdot E_{b.d.}$  value should practically be at least about three times as large as the  $\epsilon \cdot E_{b.d.}$  value (about  $1.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) of a ZnS light-emitting layer (IEEE Trans Electron Devices ED-24, page 903 (1977)). Even with an insulating material having a very large  $E_{b.d.}$  value yet a small  $\epsilon$  value, an insulating layer having an increased capacity may be achieved if its thickness is very

small. Practically, however, it is very difficult to reduce defects such as minute contamination and deposition of fine particles to nil over the wide area needed for displays and surface illuminants; it is unreasonable to make use of an insulating layer as thin as several hundred Å or less. From such a standpoint, the use of a thin film having a high dielectric constant is now under investigation. In one effort, a  $\text{PbTiO}_3$  film formed by a sputtering process, for instance, is used as an insulating layer for low-voltage driving (IEEE Trans Electron Devices ED-28, page 698 (1981)). The sputtered  $\text{PbTiO}_3$  film exhibits a dielectric strength of 0.5 MV/cm at a maximum relative permittivity of 190. However, this is impractical because the substrate temperature for  $\text{PbTiO}_3$  film formation must be brought up to about 600°C. A  $\text{SrTiO}_3$  film formed by sputtering is known as a thin film having a relatively good  $\epsilon \cdot \text{Eb.d.}$  value (Japan Display - '83, page 76 (1983)). This sputtered  $\text{SrTiO}_3$  film has a relative permittivity of 140, a dielectric breakdown voltage of 1.5 to 2 MV/cm, and an  $\epsilon \cdot \text{Eb.d.}$  value of 19 to 25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . This  $\epsilon \cdot \text{Eb.d.}$  value is much better than that of  $\text{PbTiO}_3$ , say, 7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . However, there are practically grave problems, because the substrate temperature for the  $\text{SrTiO}_3$  film, too, must be brought up to 400°C during film formation, and because the blackening of an ITO transparent electrode by reduction occurs during film formation. The  $\text{SrTiO}_3$  film has another defect of being poor in adhesion to the ZnS light-emitting layer. In addition, a thin-film EL device obtained by use of these insulating layers having a relatively high dielectric constant is more susceptible to a practically fatal propagation type of dielectric breakdown than a self-healing dielectric breakdown wherein breakdown is finished up while leaving minute broken holes behind.

As mentioned above, it is thus practically difficult to use an insulating thin-film layer having a high dielectric constant and a large  $\epsilon \cdot \text{Eb.d.}$  value, thereby ensuring low-voltage driving,

high luminance, light emission performance, and stability to dielectric breakdown.

For the thermal treatment step to improve the stability and properties of an EL device, an expensive glass that is free from any alkali and has a high softening point must be used as the substrate, and this is one reason for an increase in the cost of the thin-film EL device. Even when such expensive glass is used, it is required to limit the process temperature to 600°C or less. The ITO film used as a transparent electrode is not fully low. When the ITO film is used with an increased thickness, the edges of the transparent electrode is susceptible to dielectric breakdown; that is, it is required to reduce the thickness of the transparent electrode down to about 0.2  $\mu\text{m}$  or less. As a result, it is impossible to reduce the resistance of the electrode to a sufficient low level, resulting in an obstacle to the achievement of a display having a larger area and a larger display capacity than ever before.

With a conventional thin-film EL device which is made up of expensive constituting materials with limited yields and for which a costly driving circuit of high breakdown strength is needed, as explained above, it is impossible to achieve an inexpensive display and it is difficult to achieve a large display area.

#### OBJECT OF THE INVENTION

An object of the present invention is to provide an EL device having high reliability and low-voltage driving performance and capable of emitting light at high luminance, thereby providing a solution to such problems as mentioned above in association with a conventional thin-film EL device comprising a multilayer thin film formed on a glass substrate, and its fabrication process.

#### EMBODIMENTS OF THE INVENTION

According to the present invention, there is achieved an EL device of the construction comprising a multilayer ceramic

structure comprising a ceramic substrate, a thick-film electrode formed according to a predetermined pattern and a first insulating layer formed of a high dielectric constant ceramic material and prepared by a green sheet process, on which structure  
5 a thin-film light emitting layer of  $\text{ZnS:Mn}$ ,  $\text{ZnS:TbF}_3$ ,  $\text{ZnS:SmF}_3$  or the like and a transparent electrode comprising an ITO or other transparent conductive film are stacked with or without a thin-film form of second insulating layer. There is also achieved an EL device fabrication process wherein said  
10 multilayer ceramic structure comprises as the first insulating layer a Pb-containing composite perovskite, and is prepared by low-temperature firing at  $1,000^\circ\text{C}$  or less.

#### DETAILED EXPLANATION OF THE EMBODIMENTS

One basic structure of the EL device according to the present  
15 invention is shown in Fig. 1. Basically, the EL device of this invention is made up of a multilayer ceramic structure comprising a ceramic substrate 11, a thick-film form of first electrode 12 and a first insulating layer 13 formed of a high dielectric constant ceramic material as well as a thin-film light emitting  
20 layer 14, a thin-film form of second insulating layer 15 and a transparent second electrode 16, all formed by vacuum evaporation, sputtering, CVD or the like. It is here noted that it is acceptable to dispense with the thin-film form of second insulating layer, thereby obtaining a single-insulating  
25 structure. The light-emitting layer and the second insulating layer may be similar to those in an ordinary thin-film EL device. In short, the EL device of this invention is characterized in that the substrate, first electrode and first insulating layer are constructed in the form of a multilayer ceramic structure  
30 prepared by the stacking and firing of green sheets and the first insulating layer is constructed of a material having a high dielectric constant. The EL device of this invention is further characterized in that the first insulating layer is formed of

a Pb-containing composite perovskite material, and so can be prepared by a low-temperature firing process.

It is here understood that the EL device of the present invention is designed in such a way as to view displays through the transparent electrodes stacked sequentially on the ceramic substrate. Unlike an ordinary EL device using a glass substrate, the ceramic substrate, the first electrode, and the first insulating layer is not necessarily transparent to light. Rather, they should preferably be deeply colored for display contrast enhancement effects.

Such a multilayer ceramic structure as mentioned above may be fabricated by an ordinary green sheet stacking technique. To be specific, a binder is mixed with a starting ceramic material providing a substrate to form a slurry. Then, a green sheet is prepared from the slurry by casting. The first electrode that provides an internal electrode in the ceramic body is printed on the green sheet as by screen printing. By a similar step, another green sheet to provide the first insulating layer is formed, starting from a dielectric material having a high dielectric constant. It is here noted that the thick-film form of first electrode may be formed by printing on said another green sheet. These green sheets to provide the substrate portion and the first insulating layer are stacked and compressed together in such a way that the thick-film electrode surface is embedded therein. Then, firing is carried out to obtain the multilayer ceramic structure portion. Although the substrate portion may be formed of the same material as that for the first insulating layer, it is noted that the substrate portion should preferably be formed of an inexpensive, low-dielectric-constant insulating ceramic material based on alumina or with glass frit incorporated therein for the purpose of reducing material cost or increasing electrode capacity. In an EL device, light is emitted from a portion defined by the first and second electrodes. Thus, the electrodes have combined functions of current supply and pixel

display, and are formed according to any desired patterns depending on their application to various displays.

The first electrode is easily patterned by a printing process. For a display panel built up of EL devices, it is usually unlikely that extremely fine electrode patterns are demanded. In other words, the screen printing process suffices for that purpose, and has a merit of being capable of forming an electrode over a large area yet at low costs. Where a fine pattern is demanded, it is acceptable to form a fine pattern for a thick-film electrode by use of photolithography.

In the EL device of the present invention, the thin-film light-emitting layer is formed on the multilayer ceramic structure with the electrode embedded between the first insulating layer and the substrate, as explained above. By constructing the insulating layer - which is an important element for an AC type EL device - of a ceramic material, it is possible to enhance the capacity and dielectric breakdown strength of the insulating layer. A insulating thin film in a conventional thin-film EL device has a relative permittivity of about 5 to 25 when formed of a generally available material, and about 100 to 200 even in the case where it is a  $\text{PbTiO}_3$  thin film fabricated under severe fabrication conditions. With the ceramic material obtained by firing the green sheets according to this invention, a relative permittivity as high as 10,000 or greater can be easily achieved by selection of a suitable high dielectric constant material. This ceramic material, because of having such a high dielectric constant, can have an  $\epsilon \cdot E_b \cdot d$  value of a few tens times to one hundred times as large as that of a conventional thin-film insulating layer. Accordingly, even when formed at a thickness of, e.g., 30  $\mu\text{m}$ , the first insulating layer can have a capacity that is two orders of magnitude greater than that of a generally available insulating layer of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or the like used for a conventional thin-film EL device. Even as compared with the aforesaid  $\text{PbTiO}_3$  or  $\text{SrTiO}_3$  thin film, this insulating

layer can easily have a capacity that is about 10 times as large as their capacity. With this insulating layer, a dielectric breakdown-free device can be achieved because it can be used even at a thickness as thin as a few tens  $\mu\text{m}$ . By use of the high  
5 dielectric constant ceramic insulating layer, it is thus possible to achieve an insulating layer that is stable to dielectric breakdown yet has a large capacity, so that light can be emitted with high luminance even in a low-voltage driving mode.

Such a high dielectric constant insulating ceramic layer  
10 may be fabricated by a green sheet process with improved thickness uniformity and over a large area at low costs. The thickness should preferably be a few  $\mu\text{m}$  or greater in consideration of production problems and device stability. The insulating layer, if made thick, may be improved in terms of stability to a local  
15 dielectric breakdown. As a matter of course, however, the capacity decreases in inversely proportional to the thickness. In addition, the thick insulating layer, when used in the form of a display device, offers a crosstalk problem with respect to adjacent display pixels. Thus, the insulating layer should  
20 preferably have a thickness of 300  $\mu\text{m}$  or less. To take full advantage of the EL device of the present invention, this ceramic layer should preferably have a relative permittivity of 100 or greater. By use of the green sheet process, a ceramic material having a dielectric constant as high as about 1,000 to 20,000  
25 may be fabricated from a variety of material compositions. In general, however, it is required to use an elevated firing temperature in an oxidizing atmosphere and an expensive noble metal paste such as Pt, Au or Pd paste is needed for the first electrode. Among special materials based on  $\text{BaTiO}_3$ , there is  
30 a material that can be sintered in a neutral reducing atmosphere. In this case, nickel may be used as the electrode material. In consideration of ease of fabrication and stabilized properties, however, it is most preferable to use such a low-temperature firing type of high dielectric materials as represented by

Pb-containing composite perovskite. Besides, inexpensive Ag or Ag-Pd alloys containing a large amount of Ag may also be used.

The light-emitting layer, etc. are formed on the aforesaid multilayer ceramic structure by a thin-film process such as evaporation or sputtering, so that the EL device of the present invention can be obtained. In view of improvements in the surface state of the device, it is preferable to polish the surface of the multilayer ceramic structure prior to light-emitting layer formation. However, no troublesome problem arises even when the light-emitting layer is formed directly on the structure without polishing.

#### EXAMPLE

A binder was mixed with powders composed of alumina and lead borosilicate glass to form a slurry. Then, the slurry was formed by a casting film-formation process into a green sheet to provide a ceramic substrate of 0.7 mm in thickness. An Ag-Pd paste consisting of 85 at% of Ag and 15 at% of Pd was formed by screen printing on the ceramic green sheet according to a striped pattern of 0.3 mm in width and 0.55 mm in pitch. A binder was mixed with pre-fired powders of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})_{0.3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.7}\text{O}_3$  used as a low-temperature firing Pb-based composite perovskite material, and the resulting mixture was then formed by a casting film-formation process into a green sheet for the first insulating layer of 40  $\mu\text{m}$  in thickness. This green sheet was stacked and compressed on the substrate green sheet with the aforesaid electrode pattern printed thereon. After unnecessary end portions of the assembly had been cut off, the assembly was fired at 950°C to prepare a multilayer ceramic structure. Upon firing, a shrinkage of about 10% occurred but any warpage did not. Then, ZnS:Mn was vacuum evaporated to a thickness of 0.3  $\mu\text{m}$  by co-evaporation of ZnS and Mn. For improvements in properties, a two-hour thermal treatment at 650°C was carried out in Ar. Following this, a TaAlO insulating layer was formed to a thickness of 0.3  $\mu\text{m}$  by means of a sputtering process using a target

consisting of a mixture of  $Ta_2O_5$  and  $Al_2O_3$ , thereby forming a second insulating layer. Then, an ITO film was formed to a thickness of 0.4  $\mu m$  by means of a sputtering process, and located at right angles with respect to the aforesaid Ag-Pd thick-film striped electrode, whereupon it was etched at a width of 0.3 mm and a pitch of 0.5 mm to obtain a transparent striped electrode.

It is here understood that the ITO film, because of being as thick as 0.4  $\mu m$ , could have its area resistance reduced down to about 5  $\Omega$ .

In the thus fabricated EL device, the first ceramic insulating layer undergoes little or no voltage drop because its capacity is very large, and the crystallographic properties and Mn distribution of the light-emitting layer are improved by the high-temperature thermal treatment. These are combined with low electrode resistance to contribute to improved performance. For instance, the light-emission start voltage by the application of an AC pulse voltage was as low as 55 V and the light-emission luminance was about 500  $cd/m^2$  at 80 V and 500 Hz. Referring here to a single-insulating structure from which the thin-film form of second insulating layer was removed, the light-emission efficiency became worse due to a large current value. However, the light-emission start voltage was as low as about 40 V with a similar light-emission luminance. The device according to this embodiment was not subjected to any dielectric breakdown at all even with the application of voltages of up to 200 V, showing that it has high stability.

Such improved light-emission performance and stability as mentioned above were also achievable when the light-emitting layer was formed of materials other than  $ZnS:Mn$ , e.g.,  $ZnS:TbF_3$  for green emission, and  $ZnS:SmF_3$  for red emission. This indicates the effectiveness of the EL device structure according to the present invention.

#### EFFECT OF THE INVENTION

As explained above, the EL device of the present invention has high stability and can be driven at low voltages and emit light with high luminance and high contrast. In addition, the EL device can be low in electrode resistance, and so enables displays from segment displays to dot matrix displays of large display capacity. Little or no destruction of the device due to dielectric breakdown results in improvement in yields, and the use of the multilayer ceramics and thick-film process makes it possible to reduce costs as compared with much use of expensive glass substrates and thin-film processes. Furthermore, lower-voltage driving gives rise to considerable reductions in the cost of the driving circuit portion. Thus, the present invention is of great industrial value.

#### BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic representation in section of the EL device according to the present invention. Fig. 2 is illustrative of one structure in section of a conventional thin-film EL device.

11: ceramic substrate, 12: thick-film form of first electrode, 13: first ceramic insulating layer having a high dielectric constant, 14, 24: thin-film light-emitting layer, 15, 25: thin-film form of second insulating layer, 16: second transparent electrode, 21: glass substrate, 22: transparent electrode, 23: thin-film form of first insulating layer, and 24: back electrode.

EL ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Publication Number: JP-B 7-044072

Publication date: 1995-05-15

Inventor(s): NUNOMURA KEIJI; UCHIUMI KAZUAKI

Applicant(s):: NIPPON ELECTRIC CO

Laid open : JP-A 61-230296

Publication Date: 1986-10-14

Application Number: JP 60(1985)-0072159

Filed Date : 1985-04-05

IPC Classification: H05B33/10 ; H05B33/22

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-44072

(24) (44)公告日 平成7年(1995)5月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/22

33/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭60-72159

(22)出願日 昭和60年(1985)4月5日

(65)公開番号 特開昭61-230296

(43)公開日 昭和61年(1986)10月14日

(71)出願人 999999999

日本電気株式会社

東京都港区芝5丁目7番1号

(72)発明者 布村 恵史

東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 内海 和明

東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 横原 進

(56)参考文献 特開 昭55-113295 (J P, A)

特開 昭58-29881 (J P, A)

特開 昭60-25197 (J P, A)

特公 昭54-26160 (J P, B 2)

特公 昭54-12796 (J P, B 2)

(54)【発明の名称】 EL素子とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】電気絶縁性の基板と所定のパターンに形成された第1電極と第1絶縁体層とエレクトロルミネセンスを生じる発光層と第2の電極が順次積層された構造体か、あるいは該構造体の発光層と第2電極の間に第2の絶縁体層が介設されてなる構造体のEL素子において、前記基板がセラミックであり、前記第1絶縁体層が粉末原料を焼結させて得られる高誘電率のセラミックであり、発光層及び第2絶縁体層が薄膜であり、第2電極が透明電極であることを特徴とするEL素子。

【請求項2】特許請求範囲第1項記載のEL素子において第1絶縁体層がPbを含む複合ペロブスカイトからなるセラミックであることを特徴とするEL素子。

【請求項3】主に酸化物からなる粉末原料にバインダーを混合し泥漿とした後キャストニングにより第1のグリー

ンシートを作成する工程と高誘電率酸化物粉末を主原料としバインダー混合し、泥漿とした後キャストニングにより第2のグリーンシートを作成する工程と第1のグリーンシートあるいは第2のグリーンシートあるいは両方のグリーンシートに電極を印刷する工程と第1のグリーンシートと第2のグリーンシートを積層圧着し焼成することにより積層セラミック構造体を作成する工程と、該積層セラミック構造体上にZnS:MnやZnS:TbF<sub>3</sub>等のEL発光層薄膜を形成する工程と透明電極となる透明導電薄膜を形成する工程を含むことを特徴とするEL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(発明の利用分野)

本発明は平型ディスプレイや面光源に利用されるEL(エレクトロルミネセンス)素子とその製造方法に関するも

のである。

#### (従来技術とその問題点)

発光体物質に電圧を印加することにより発光を呈する、所謂エレクトロルミネセンスが1936年に発見されて以来、面光源や表示装置への応用を目的として多くの研究開発が行なわれてきた。各種のEL素子構成が提案検討されてきたが、現時点では絶縁体薄膜を挿入した交流駆動の薄膜EL素子が輝度特性、安定性に優れ、各種のディスプレイとして実用に供されている。第2図に代表的な2重絶縁型薄膜EL素子の基本構造を示す(エス・アイ・ディ・74・ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ84頁, SID74 digest of technical papers)。透明ガラス基体21上にITOやネサ膜等の透明電極22、薄膜第1絶縁体層23、ZnS:Mn等のエレクトロルミネセンスを呈する発光体薄膜からなる薄膜発光層24、更にその上に薄膜第2絶縁体層25、Al薄膜等の背面電極26からなる多層薄膜構造を有している。第1及び第2絶縁体層は $Y_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 等の透明誘電体薄膜でありスパッタリングや蒸着等により形成されている。このような絶縁体層は発光層内を流れる電流を制限し、EL素子の動作の安定性、発光特性の改善に寄与すると共に湿気や有害なイオンの汚染から発光層を保護しEL素子の信頼性を改善するものである。しかしながら、このような素子においてもいくつかの実用上の問題がある。即ち、素子の絶縁破壊を広い面積にわたって皆無にすることが困難であり歩止りが低いことや、絶縁体層に電圧が分割印加されるために発光に必要な素子に印加する駆動電圧が高くなることである。前述の素子の絶縁破壊の問題に関しては絶縁耐圧特性の良好な絶縁体層材料の採用が要求される。また、発光駆動電圧に関しては絶縁体層への印加電圧の分割分を少なくするためになるべく絶縁体層の容量を大きくすることが好ましい。またこのような交流駆動型EL素子の動作原理上、発光に寄与する発光層内を流れる電流は絶縁体層の容量にほぼ比例する。従って絶縁体層の容量を大きくすることは駆動電圧を低下させると共に発光輝度を高くする点でも重要である。即ち、絶縁体層としては、絶縁破壊耐圧が高く、容量の大きいものが求められている。このような観点から絶縁体層材料の良好さの指標として誘導率( $\epsilon$ ) $\times$ 絶縁破壊電界( $E_b$ , d)が広く採用されている。この $\epsilon \cdot E_b$ , d.値は最低でもZnS発光層の $\epsilon \cdot E_b$ , d.値(約 $1.3 \mu c/cm^2$ )の約3倍の値が実用的には必要である(アイ・イー・イー・イー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デハイズ IEEE Trans Electron Devices ED-24, p903 (1977))。E<sub>b</sub>, d. が非常に大きい絶縁体物質であれば $\epsilon$ が小さくても非常に薄い膜厚で使用することにより絶縁体層の大きな容量を実現可能であるが、現実的には表示装置や面光源として要求される広い面積にわたって微少な汚れや微粒子の付着等の欠陥を皆無にすることは極めて困難であり、数100Å程度以下の薄い絶縁体層の採

用は不敵である。このような観点から高誘電率の薄膜を採用することが検討されている。例えばスパッタ法により形成された $PbTiO_3$ 膜を絶縁体層として採用することにより低電圧駆動が試みられている。(アイ・イー・イー・イー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デハイズ, IEEE Trans Electron Devices ED-28, p698

(1981))  $PbTiO_3$ スパッタ膜は最高190の比誘電率で0.5 MV/cmの絶縁耐圧を示すが、 $PbTiO_3$ 膜の成膜時の基板温度は600℃程度の高温が必要であり実用的ではない。また、比較的良好な $\epsilon \cdot E_b$ , d. 値を示す薄膜としてスパッタによる $SrTiO_3$ 膜が知られている(ジャパン・ディスプレイ・'83, Japan Display-'83, p76 (1983))。 $SrTiO_3$ スパッタ膜の比誘電率は140、絶縁破壊電圧は1.5~2 MV/cmであり $\epsilon \cdot E_b$ , d. 値は19~25  $\mu c/cm^2$ である。これは $PbTiO_3$ の $\epsilon \cdot E_b$ , d. 値・7  $\mu c/cm^2$ より優れている。しかし、 $SrTiO_3$ 膜も成膜時に400℃の高基板温度が要求され、またスパッタ成膜中にITO透明電極を還元して黒化させる等の実用上の問題がある。また、ZnS発光層との密着性が弱い欠点があるほかに、これらの比較的高い誘電率の絶縁体層を採用した薄膜EL素子は、絶縁破壊が生じた場合、微小な破壊孔を残して破壊が完了する自己回復型の破壊とはならず、実用的には致命的である伝播型の破壊となる傾向が強い。

以上のように誘電率、 $\epsilon \cdot E_b$ , d. 値の大きな絶縁体薄膜層を採用し、低電圧駆動、高輝度、発光特性、絶縁破壊に対する安定性を実現することは現実的には困難である。

また、EL素子の安定性や特性改善のための熱処理工程のためにガラス基体はアルカリ・フリーで且つ高い軟化点の高価格なものを使用する必要があり薄膜EL素子のコスト高の原因にもなっている。このように高価なガラスを採用しても600℃以下のプロセス温度に限定する必要がある。また、透明電極として使用しているITO膜の比抵抗が十分小さくなく、更にITO膜を厚くしてもちいた場合にはエッジ部での絶縁破壊が発生しやすくなるために0.2ミクロン程度以下の厚さにする必要があり、電極抵抗を十分小さくすることができず、より大面積、大表示容量のディスプレイの実現の阻害要因となっていた。

以上のように従来の薄膜EL素子は構成材料が高価であり、また歩止りが低く、更に高耐電圧の高価な駆動回路が必要であり表示装置として高価格なものにならざるを得ず、また大面積化も困難であった。

#### (発明の目的)

以上述べたように従来のガラス基板上に多層薄膜で形成された薄膜EL素子の有する種々の欠点を解決した、高信頼で且つ低電圧駆動で高輝度発光するEL素子とその製造方法を提供することが本発明の目的である。

#### (発明の構成)

本発明によればセラミックの基体と所定のパターンに形成された厚膜電極と高誘電率セラミックの第1絶縁体層

が積層された構造のグリーンシート法により製造された積層セラミック構造体上に $ZnS:Mn$ ,  $ZnS:TbF_3$ ,  $ZnS:SmF_3$ 等の薄膜発光層、薄膜の第2絶縁体層、ITO等の透明導電膜からなる透明電極が積層された構造か、あるいは該構造において薄膜の第2絶縁体層が省略された構造のEL素子が得られる。また前記積層セラミック構造体が第1絶縁体層としてPbを含む複合ペロブスカイトからなり1000℃以下の低温焼成により製造されるEL素子の製造方法が得られる。

(構成の詳細な説明)

本発明のEL素子の基本構造を第1図に示す。本発明のEL素子はセラミック基体11と厚膜第1電極12、高誘電率セラミック第1絶縁体層13とからなる積層セラミック構造体と真空蒸着、スパッタリング法、CVD法等で形成される薄膜発光層14薄膜第2絶縁体層15、透明第2電極16からなる基本構造を有している。尚、薄膜第2絶縁体層を省略した片絶縁構造としてもよい。発光層や第2絶縁体層は通常の薄膜EL素子と同様であり、本発明のEL素子は要するに基体、第1電極、第1絶縁体層がグリーンシートを積層焼成して作成される積層セラミック構造体であるとともに第1絶縁体層が高誘電率材料で構成されていることを特徴としている。更に、該第1絶縁体層をPbを含む複合ペロブスカイト材料とすることにより低温焼成プロセスにより製造することを特徴とするものである。尚、本発明のEL素子はセラミック基板上に順次積層された透明電極側から表示を見て使用するものであり、通常のガラス基板を使用するものと異なりセラミック製の基体や第1電極、第1絶縁体層は透光性である必要はなく、かえって表示のコントラストを上げる効果のために濃く着色されている方が好ましい。

上記のような積層セラミック構造体は通常のグリーンシートの積層技術により製造される。即ち基体となるセラミック原料粉末にバインダ混合し泥漿、キャストイング成膜し、グリーンシートを製造する。セラミックの内部電極となる第1電極はグリーンシートにスクリーン印刷法などにより印刷される。更に同様の工程により高誘電率誘電体材料を原料とした第1絶縁体層となるグリーンシートを作成する。尚、第1電極の厚膜印刷は該グリーンシートに印刷形成しても良い。以上の基体部及び第1絶縁体層となるグリーンシートを厚膜電極面を埋設するように積層圧着後、焼成し積層セラミック構造部が作成される。尚、基体部は第1絶縁体層と同一の材料により構成しても良いが材料コストや電極の容量を低減するためにアルミナ系やそれにガラスフリットが混入された低コストの低誘電率の絶縁体セラミックとする方が好ましい。EL素子では第1電極と第2電極で画定された部分で発光表示を行なうものであり、電極は電流供給の機能と画素表示の機能を兼ねるものであり、各種の表示装置への応用に依じて任意のパターンに形成されるものである。第1電極のパターン形成は印刷法により容易に実現され

る。通常、EL素子の表示パネルにおいては極端に微細な電極パターンが要求されることはほとんどなく、スクリーン印刷法で十分であり、大面積に低コストで電極形成できる利点を有している。微細なパターンが要求れる場合にはフォトリソグラフ技術を援用して厚膜電極の微細パターンを形成しても良い。

以上述べたように、本発明のEL素子は第1絶縁体層と基体の間に電極が埋設された積層セラミック構造体上に薄膜発光層が形成されるものであるが、交流型EL素子の重要な構成要素である絶縁体層をセラミックで構成することによって絶縁体層の大容量と高い絶縁破壊強度が実現される。従来の薄膜EL素子での絶縁体薄膜の比誘電率は一般的な材料では5~25程度であり、厳しい製造条件で達成される $PbTiO_3$ 薄膜等においても100~200程度であるが、本発明のグリーンシートの焼成により得られるセラミックでは適当な高誘電率材料の選定により10,000以上の高い比誘電率さえ容易に実現することが可能である。また誘電率がこのように大きいために $\epsilon \cdot E \cdot d$ 値も従来の薄膜絶縁体層に比較して数10倍から100倍もの値が実現される。従って、例えば30ミクロンの厚さで形成しても、この第1絶縁体層の容量は通常の薄膜EL素子で採用されている $Y_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ 等の一般的な絶縁体層の容量より2桁も大きく、また薄膜絶縁体層として前述の $PbTiO_3$ や $SiTiO_3$ 薄膜と比較しても10倍程度の大容量が容易に実現される。また、数10ミクロンもの厚さで用いることができるので絶縁破壊のない素子が実現される。従って、高誘電率セラミックの絶縁体層の採用により絶縁破壊に安定な、且つ大容量の絶縁体層が実現され、低電圧駆動で高輝度発光特性が可能となる。

このような高誘電率の絶縁体セラミック層はグリーンシート法により厚さの均一性よく低コストで大面積に製造することができる。厚さは製造上の問題や素子としての安定性の点で数ミクロン以上あることが好ましい。また、厚くすることにより局所的な絶縁破壊に対して安定性は向上するが、当然厚さに反比例して容量が減少すると共に、表示素子とした場合の隣接表示画素とのクロストークの問題が生じるために300ミクロン以下が好ましい。本発明のEL素子の利点を明確にするためにはこのセラミック層の比誘電率は数100以上とすることが好ましいが、グリーンシート法により1,000~20,000程度の高誘電率セラミック層は各種の材料組成で製造可能である。しかし一般的には酸化雰囲気での高い焼成温度が要求され第1電極としてPt, Au, Pd等の高価な貴金属ペーストを使用する必要がある。 $BaTiO_3$ 系の特殊な材料では中性還元雰囲気中で焼結できるものもあり、この場合はニッケルを電極材料として使用することも可能である。しかしながら製造容易さや特性の安定性の点でPbを含む複合ペロブスカイトを代表とする低温焼成型の高誘電材料を使用することがもっとも好ましく、低価格な $Ag$ や $Ag$ 含有量の多い $Ag-Pd$ 合金を採用することができる。

7

以上説明した積層セラミック構造体の上に蒸着やスパッタ等の薄膜プロセスにより発光層等を形成し本発明のEL素子が得られる。表面状態を改良するために積層セラミック表面を発光層の成膜前に研磨しても良いが、研磨せずに直接発光層を形成しても特別な不都合は生じない。

#### (実施例)

アルミナとホウケイ酸鉛ガラスからなる粉末にバインダー混合し、泥漿とした後キャスト成膜により厚さ0.7mmのセラミック基体となるグリーンシートを作成した。このセラミック生シート上にスクリーン印刷によりAgが85原子パーセント、Pdが15原子パーセントからなるAg-Pdペーストを0.33ミリ巾、ピッチ0.55ミリのストライプ状のパターンに形成した。低温焼成用のPb系複合ペロブスカイト材料として $Pb(Fe_{1/3}W_{1/3})_{0.3}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.1}O_3$ の予焼粉末にバインダー混合、キャスト成膜を行ない40ミクロン厚さの第1絶縁体層用のグリーンシートを作成した。このグリーンシートを前述の電極パターンが印刷された基体用のグリーンシート上に積層圧着し、端部の不用部分を切断したのち950℃で焼成し積層セラミック構造体を作成した。この焼成により約10%の収縮があったが、その発生はなかった。次にZnSとMnの共蒸着法によりZnS:Mnを0.3ミクロンの厚さに真空蒸着した。特性の改善のためにAr中で650℃、2時間の熱処理を行なった。この後、 $Ta_2O_5$ と $Al_2O_3$ の混合物からなるターゲットを使用してスパッタ法により $TaAlO$ 絶縁体層を0.3ミクロン形成し第2絶縁体層とした。次にスパッタ法によりITO膜を0.4ミクロンを形成し、前記のAg-Pd厚膜ストライプ電極と直交する配置で0.3mm巾、0.5mmピッチにエッチングし透明ストライプ電極とした。尚、ITO膜は0.4ミクロンと厚いために面積抵抗は約5オームであり低くできた。

このようにして作成したEL素子はセラミックの第1絶縁体層の容量が非常に大きいためにこの層での電圧降下はほとんどなく、また、発光層の高温熱処理による結晶性

8

やMnの分布が改善され、更に電極抵抗が低いことも加わって、交流パルス電圧印加による発光開始電圧は55Vと低く、且つ発光輝度は80V、500Hzで約500cd/m<sup>2</sup>と良好な特性を示した。なお、薄膜の第2絶縁体層を排除した片絶縁構造の場合は電流値が大きく発光効率を悪くしていたが、発光開始電圧は40V程度と低く、また発光輝度は同程度であった。本実施例の素子では200Vまでの電圧印加においても絶縁破壊は皆無であり高い安定性を示した。

以上のような良好な発光特性と安定性はZnS:Mn以外に緑色発光のZnS:TbF<sub>3</sub>や赤色発光のZnS:SmF<sub>3</sub>等を発光層とした場合も同様であり本発明のEL素子構造の有効性が示された。

#### (発明の効果)

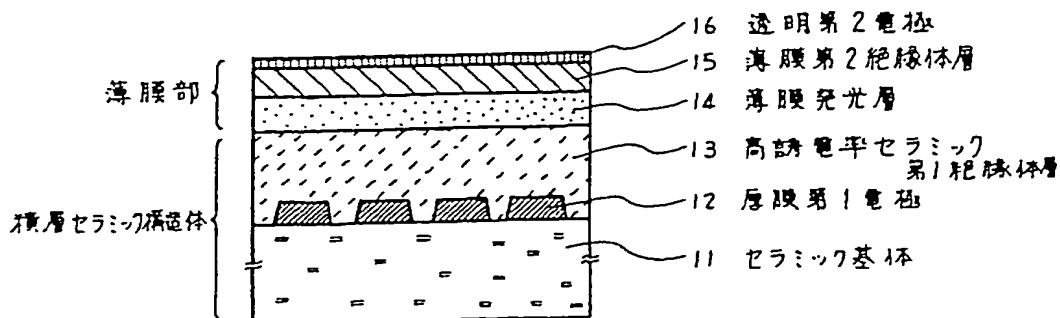
以上説明したように本発明のEL素子は高安定、低電圧駆動、高輝度発光、高コントラストであり、電極抵抗も低くできるためにセグメント表示から大表示容量のドットマトリックス表示まで可能とするものである。また、絶縁破壊による素子の破壊がほとんどなく歩止りが改善され、また積層セラミックの採用や厚膜プロセスは従来の高価なガラス基板、薄膜プロセスの多用に比較してコスト低減が実現されるものである。更に駆動電圧の低電圧化により大巾な駆動回路部の低コスト化をももたらすものであり本発明の工業的価値は大である。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明のEL素子の断面を模式的に示したものである。第2図は従来の薄膜EL素子の断面構造を示したものである。

11…セラミック基体、12…厚膜第1電極、13…高誘電率セラミック第1絶縁体層、14、24…薄膜発光層、15、25…薄膜第2絶縁体層、16…透明第2電極、21…ガラス基板、22…透明電極、23…薄膜第1絶縁体層、26…背面電極

【第1図】



【第2図】

